عنوان طلب براءة الاختراع

تحضير طلاء رخيص الثمن وعالي الكفاءة لتثبيط التآكل للمعادن باستخدام حامض البنزويك الصديق للبيئة كمادة اساس

Synthesis of low-cost and high efficiency corrosion inhibition for metals by using benzoic acid as an ecofriendly based

د. تيسير سمير جعاز / قسم البناء والانشاءات – الكلية التقنية المسيب – جامعة الفرات الاوسط التقنية / بابل – العراق.

Email: taysersumer@gmail.com. Mobile: 07737648546

أ.د. أحمد عبد الأمير حسين العامري / مركز تكنولوجيا الطاقة والطاقات المتجددة – الجامعة التكنولوجية / بغداد – العراق.

Email: dr.ahmed1975@gmail.com. Mobile: 07700671115

لينا محمد المتولي / محلة ٨٢١ – زقاق ٦٠ – دار ١٨/ السيدية – بغداد – العراق.

Email: linamohmmed91@gmail.com. Mobile: 0771399509

طالب كامل عبد / مركز بحوث البيئة – الجامعة التكنولوجية / بغداد – العراق.

Email: talibo_1971@yahoo.com. Mobile: 07711683280

خالدة العزاوي / قسم العلوم التطبيقية – الجامعة التكنولوجية / بغداد – العراق.

Email: khalidachemistry@gmail.com. Mobile: 07729693598

أ.م.د. سجى صالح جبار الطويل / قسم الكيمياء – كلية العلوم – جامعة القادسية / بغداد – العراق.

تسمية طلب براءة الاختراع:

تحضير طلاء رخيص الثمن وعالي الكفاءة لتثبيط التآكل للمعادن باستخدام حامض البنزويك الصديق للبيئة كمادة اساس.

موجز طلب براءة الاختراع:

يتعلق هذا الاختراع بتركيب طلاء لمنع التآكل على سطح المعدن ويتألف من مشتق **حامض البنزويك**، الثايوسيميكاربزايد ومذيب قطبي الذي له القدرة على تقليل معدل التآكل في المعادن. إن الهدف الرئيسي للاختراع الحالي هو توفير تركيب طلاء مانع للتآكل صديق للبيئة يحوي على منتج تفاعل يتم الحصول عليه من مشتق حامض البنزويك، الثايوسيميكاربزايد ، ومذيب قطبي. إن مادة حامض البنزويك المستخدمة هي صديقة للبيئة. ان هذه المادة تقلل من الخطر على الصحة والبيئة وبالتالي فهي أمينة لغرض استخدامها في الأنابيب، خزانات المياه وكذلك بعض البنى التحتية مثل محطات الطاقة وأبراج التبريد. الهدف الأخر لهذا الاختراع هو توفير طريقة منع التآكل للمعادن التي تتكون من مادة طلاء بكمية ذات فعالية عالية.وضمن معاملات أخرى، فان الاختراع الحالي مبنى على أساس الاكتشاف إن تركيب الطلاء الذي تم الحصول عليه من تفاعل مشتق حامض البنزويك، الثايوسيميكاربزايد ، ومذيب قطبي يمكن أن يوفر مانع تآكل فعال جدا في البيئة الحامضية أو القلوية. يمكن القول انه على الأقل انه قد تم الحصول على واحد من الأهداف المذكورة سابقا"، بشكل كامل أو جزئيا"، بواسطة الاختراع الحالي، من خلال تجسيد حقيقة أن الاختراع الحالي يصف تركيب طلائي لمنع التآكل على سطح معدني يتكون من مشتق حامض البنزويك، الثايوسيميكاربزايد ، ومذيب قطبي حيث إن النسبة المئوية لمشتق حامض البنزويك الى الثايوسيميكاربزايد هي 1.0 الى 1.0.

Abstract

The present invention relates to a coating composition for inhibiting corrosion on metal surface comprising an dihydrazide derivatives of 4-nitrobenzoic acid, thiosemicarbazide and a polar solvent that is able to reduce corrosion rate on metals. The main objective of the current invention is to provide an environmentally friendly corrosion inhibitor as coating paint derived from benzoic acid, thiosemicarbazide and polar solvent. The benzoic acid used is environmentally friendly. This material reduces the risk to health and the environment therefore it safe for use in pipes, water tanks as well as some infrastructure such as power plants and cooling towers. The other objective of this invention is to provide the corrosion prevention method for metals which are made of high quality coating material. In other treatments, the current invention is based on the discovery that the composition of the coating obtained from the reaction of benzoic acid derivative, thiosemicarbazide and polar solvent can provide a very effective corrosion inhibitor in the acidic or alkaline environment. It can be said that at least one of the previously mentioned objectives has been obtained, "in whole or in part," by the present invention, by reflecting the fact that the current invention describes a chemical structure to prevent corrosion on a metal surface consisting of benzoic acid derivative, thiosemicarbazide, and a polar solvent where the percentage of benzoic acid derivative to thiosemicarbazide is 1.0 to 1.0.

المفصل لطلب براءة الاختراع:

المقدمة

من بين المعادن ، يعتبر الفولاذ الطري الأكثر استخدامًا في صناعات النفط والغذاء والطاقة والكيماويات والبناء نظرًا لتطبيقاته المختلفة ، والتي يعتمد معظمها على ميكانيكي ممتاز الخصائص .يُظهر هذا المعدن مقاومة ميكانيكية عالية ، ومتانة ، وصلابة ، من بين أمور أخرى ، مما يجعله مادة عالية التوفر وبتكلفة منخفضة نسبيًا .وبالتالي ، حلول ل المشاكل المتعلقة بالتدهور بسبب تآكل الفولاذ ، معظمها من الفولاذ الطري ، هي موضوع ذو أولوية عالية. إن التآكل مكلف جدا ففي عام 1980م قدرت تكاليف التآكل في الولايات المتحدة الأمريكية بحوالي 70 بليون دولار ، أما في بريطانيا فقد قدرت تكاليف التآكل بحوالي 4و1بليون جنيه إسترليني عام 1971م أي حوالي 3%من الناتج الوطني وبسبب التآكل فان هناك دائما الحاجة إلى الدهان وإعادة الدهان للحديد الصلب بالإضافة إلى مئات الآلاف من الدولارات التي تنفقها الشركات لتصنيع مواد جديدة أكثر مقاومة للتآكل و قد قدرت كمية الحديد التي أتلفها التآكل بربع أو ثلث الإنتاج السنوي في بلجيكا . كما ان هناك تكاليف إغلاق المصانع للصيانة الدورية للأجهزة إضافة إلى تكاليف الأجهزة التي تتعطل بسبب التآكل . ولا يقتصر ضرر التآكل على الناحية الاقتصادية بل يؤدي إلى مخاطر صحية وأضرار بيئية يصعب التنبؤ بها، فمثلاً قد يؤدي حصول التآكل بين الغازات والاحماض المتكونة نتيجة التفاعلات مع سطوح الخزانات إلى انهيار تلك الخزانات، وبالتالي تحرر الغازات كغاز كبريتيد الهيدروجين الخطر، كما يؤدي حصول تآكل في جزء معدني صغير إلى انهيار أو سقوط منشأة بشكل كامل. ان إضافة مضاد للتأكل يؤدي الى تقليل ومنع التأكل وان الاكتشاف إضافة مهمة في مثبطات التآكل. حيث تمكن من استبدال المثبطات المكلفة الضارة بالبيئة بنوع رخيص يمكن الحصول عليه بسهولة كما أنه صديق للبيئة. وإن الأبحاث المختبرية أعطت نتائج مشجعة، وبالتالي امكانية اختبار المثبط الجديد على نطاق صناعي مع احتمالية استخدامه في منشآت صناعة النفط والغاز والبتروكيماويات. أن عملية تحضير المادة في غاية السهولة حيث يتم تفاعل بسيط وسهل واستخدام مذيبات خاصة وذلك بعد عملية استخلاص المادة الفعالة.

تحتوي المواد النباتية على البروتينات والسكريات والأحماض متعددة الكربوكسيل والقلويدات .هذه المركبات هي مثبطات محتملة للتآكل الحمضي للعديد من المعادن .في الواقع ، استخدمت مثبطات التآكل الأولى الحاصلة على براءة اختراع إما المنتجات الطبيعية مثل الطحين والخميرة وما إلى ذلك أو المنتجات الثانوية لصناعة الأغذية مثل دبس السكر في كبح تآكل الحديد في الوسط الحمضي.إن استخدام المستخلصات النباتية أو بذور الفاكهة وقشورها كمثبطات للتآكل له أهمية خاصة في البلدان النامية حيث يصعب تحضير تركيبات مثبطة بسبب عدم وجود صناعة كيميائية .علاوة على ذلك ، يتطلب توريد المنتجات النهائية أحيانًا وقتًا طويلاً جدًا ، بالإضافة إلى الصعوبات الاقتصادية. صالح وآخرون ذكرت أن مستخلصات Opuntia ficus indica ، أوراق نبات الصبار وقشور البرتقال والمانجو والرمان توفر حماية كافية للصلب بنسبة 5٪ و 10٪ HC1 عند 25 و 40 درجة مئوية. وجد سريفاستافا وسريفاستافا أن التبغ والفلفل الأسود وبذور زيت الخروع وصمغ الأكاسيا واللجنين يمكن أن تكون مثبطات جيدة للصلب في وسط حمضي.

يكشف الاختراع المقترح هنا عن تركيب طلاء مانع للتآكل يتكون من مشتق **حامض البنزويك**، الثايوسيميكاربزايد ، ومذيب قطبي. إن مادة حامض **البنزويك** ، المستخدمة في هذا الاختراع هو 4-نتروحامض البنزويك. وحيث إن **البنزويك** معروف بكونه مادة تضاف الى الأدوية والمستحضرات الصيدلانية ومواد الصناعة ان حامض البنزويك هو أحد مكونات مرهم ويتفيلد

الذي يستخدم لعلاج أمراض الجلد الفطرية . ويعتبر المكون الرئيسي لبنزوين الصمغ ، يعتبر حامض البنزويك أيضًا مكونًا رئيسيًا في كل من صبغة البنزوين وبلسم الفريار. حامض البنزويك له تاريخ طويل من الاستخدام كمطهرات موضعية ومزيلات الاحتقان المستنشقة. وان استخدامها كموانع للتآكل مع الثايوسيميكاربزايد لم يكشف سابقا". بالإضافة الى ذلك, استخدمت مادة الثايوسيميكاربزايد كمادة متفاعلة مع المادة الأساس المشتقة من حامض الازيلك في مانع التآكل موضوع البراءة بسبب وجود مجموعات أمين الثلاثة – ثلاث ذرات نيتروجين - كأساس التفاعل مع الفلز وتكوين طلاء مضاد للتآكل، وكذلك قابلية على الذوبان في المحاليل الحامضية - البيئة الحامضية. بناء على ذلك فان التركيب المقترح في هذا الاختراع صديق للبيئة ويملك كفاءة عالية لمنع التآكل.

إن الاختراع الحالي يكشف عن استخدام تركيب طلائي لمنع التآكل على سطح معدني يتكون من مادة مشتق **حامض البنزويك،** الثايوسيميكاربزايد ، ومذيب قطبي حيث ان النسبة المئوية لمشتق مشتق **حامض البنزويك** الى الثايوسيميكاربزايد هي 1.0:1.0.

يفضل أن يكون الثايوسيميكاربزايد غير معوض وذلك منعا للإعاقة الفراغية حيث تم استخدام معوضات الثايوسيميكاربزايد وهي 2-مثيل-3-ثايوسيميكاربزايد

والمكون من ثايوسيميكاربزايد مع مجموعة المثيل المعوضة بالموقع 2 وكذلك 4-مثيل-3-ثايوسيميكاربزايد المكون من ثايوسيميكاربزايد ومجموعة المثيل المعوضة بالموقع 4, وكذلك 4-اثيل-3-ثايوسيميكاربزايد المكون من ثايوسيميكاربزايد ومجموعة اثيل معوضة بالموقع -4. إن جميع مشتقات الثايوسيميكاربزايد المستخدمة لم تكن بكفاءة الثايوسيميكاربزايد وذلك كون المجاميع المختارة المعوضة على الثايوسيميكاربزايد هي دافعة للالكترونات بتأثير الحث (المثيل والاثيل) ولتجسيد أفضل تم استخدام مادة الثايوسيميكاربزايد حيث إن إضافة مادة الثايوسيميكاربزايد التي تملك تركيب حاوي لثلاث مجاميع أمين تسبب تأثير حث للهيكل الجزيئي لتركيب الطلاء وبالتالي زيادة كفاءة منع التآكل.

تم في هذا الاختراع استخدام مذيبات قطبية ذات نقاط غليان عالية. واحد من المذيبات القطبية المفضلة المستخدمة في هذا العمل هو الايثانول والميثانول والماء أو أي مزيج من تلك المذيبات. مع ذلك فان مذيب الماء هو المادة المفضلة كمذيب قطبي في هذا العمل.

في تجسيد مفضل اخر، سوف يمتز او يلتصق تركيب الطلاء المانع للتآكل على السطح المعدني بشكل كبير لتشكيل غشاء عازل. إن الغشاء المشكل المشتق من الاختراع الحالي سوف يكون قادر على إيقاف تفاعلات التآكل الكاثودية و/أو الانودية على السطح المطلي. إضافة الى ذلك، إن وجود الالكترونات وذرات النيتروجين والأوكسجين والكبريت وأيضا " اي حجم جزيئي اخرى اكبر نسبيا" في تركيب الطلاء المقترح سوف يسهل الامتزاز او الالتصاق على السطح المعدني. نتيجة ذلك فان تركيب الطلاء المانع للتآكل في الاختراع الحالي قادر على تقليل تحلل المعدن المطلي وبالتالي زيادة كفاءة مانع التآكل. بالاضافة الى ذلك، يصف هذا الاختراع ان حامض البنزويك هي مادة طبية صيقة للبيئة. إن مشتق حامض البنزويك مستمد من تفاعل نترنة الاسيتوفينون حامض النتريك بوجود الماء كعامل مساعد وبشكل مفضل لفترة 6 ساعة. إن المادة المفضلة من نوع الكحول هي الكحول الاثيلي مع امكانية استخدام الكحول المثيلي او كحول البروبيل او الايزوبروبيل الا ان الافضل هو الكحول الاثيلي المستخدم في هذا الاختراع.

الفن السابق

إن احدث حالة تقنية صناعية في هذا المجال هي براءة اختراع عالمية – ماليزية - بالعدد **2012700803** التي تتعلق باستخدام مادة مشتقة من مركب طبيعي هو 4-هيدروكسي كومارين كمادة مانعة للتآكل. كما و إن اقرب حالة تقنية صناعية سابقة هي مع براءة اختراع يابانية ذي العدد **7244386** التي تكشف استخدام مانع للتآكل يتكون من مركب حلقي غير متجانس يحوي الأوكسجين أو النايتروجين كذرة مغايرة حيث يتم استخدام مشتقات 2-بايرون و 4-بايرون. بالرغم من وجود مادة البايرون (pyrone) في الطبيعة كجزء من نظام حلقة الكومارين المستخدم في الاختراع الياباني، فان استخدامها في مقترح الاختراع هذا يقتصر فقط على منع التآكل على القصدير وسبائك القصير.

هناك أيضا حالة تقنية صناعية سابقة هي مع براءة اختراع أمريكية ذي العدد **2813113** التي تكشف استخدام تسويق حامض الازيلك. لم يتم الإشارة في هذه البراءة الى أي استخدام إضافي كمانع للتآكل على مواد معدنية.

هناك أيضا حالة تقنية صناعية سابقة هي مع براءة اختراع يابانية ذي العدد **11269674** قدمت مانع للتآكل لفولاذ الكربون يتكون من الثايواميد (thioamide) ومشتق الاميد والذي يتميز بكونه مادة غير سامة، مستقرة، وغير ملوثة. لكن هذا الاختراع يعمل فقط في بيئة التاكل القلوية لمنع كسر المواد المعدنية بواسطة كبريتيد الهيدروجين. من هنا فان هذه المادة غير مناسبة لمصانع قشط المعادن التي تعمل تحت الظروف الحامضية.

هناك أيضا براعة اختراع أمريكية ذي العدد **4450137** التي تكشف عن مركب مانع للتآكل يستخدم مركبات تحوي الكايل أنيلين، فورم الدهايد ومركبات عطرية مختارة من الانيلين، الفينول، الكايل فينول و ايثوكسيليتد الكايل فينول. يملك التركيب المشار إليه هنا كفاءة منع تأكل اقل مقارنة بالتركيب المقترح في اختراعنا. يعود السبب الى وجود نقص في أربع ذرات نتروجين وذرتي أوكسجين وذرة كبريت الذي يوفر تأثير رنيني وحثي خلال تشكيل الآصرة التساهمية في الركيزة المعدنية.

إن البراءة الحالية تقدم مركب مانع للتآكل صديق للبيئة يتكون من مشتق **حامض البنزويك**، الثايوسيميكاربزايد, ومذيب قطبي. إن هذا الاختراع يستخدم مشتق حامض البنزويك صديق البيئة وتحويله الى مانع للتآكل بكفاءة عالية ليستخدم على ركائز معدنية.

المواد والاجهزة

جميع المواد الكيميائية المستخدمة في هذه الدراسة زودت سيغما الدريج وتستخدم من دون مزيد من التنقية. تم قياس أطياف FTIR باستخدام مقياس الطيف الضوئي الحراري العلمي Nicolate 6700. تم تسجيل أطياف الرنين المغناطيسي النووي على مطياف طراز AVANCE III 600 MHz.

تم استخدام عينات فولاذية خفيفة والتي تم الحصول عليها من شركة Metal Samples Company كأقطاب لهذه الدراسة. الفولاذ الطري نسبته على النحو التالي (٪ بالوزن):

Fe, 99.21; C, 0.21; Si, 0.38; P, 0.09; S, 0.05; Mn, 0.05; and Al, 0.01

وكان لها مساحة سطح نشطة 4.5 سم 2. تم تنظيف العينات وفقًا للإجراء القياسي ASTM ,G1-03،[13] .

أجريت قياسات في محلول حامض الهيدروكلوريك المركز عند درجات حرارية مختلفة و بتركيزات مثبطات التآكل مختلفة. تم اختيار تركيزات الحامض بناءً على الظروف الشائعة التي تواجهها أثناء عملية التحميض في المنشآت الصناعية. تم إعداد المحاليل باستخدام الماء المقطر. تم تكرار كل قياس ثلاث مرات ، وتم الاستفادة فقط من القيم المتوسطة للتجارب. احتوت الخلية على ثلاثة أقطاب ، تعمل ، عداد ومرجع ، والتي تتكون من الفولاذ الطري ، شريط الجرافيت والإلكترود المشبع كالوميل (SCE) ، على التوالي. اجتاحت منحنيات الجهد الديناميكي الحالي من -2،0 إلى 2،0 VSCE بمعدل مسح قدره 0.5 mV·s−1. تم إجراء القياسات باستخدام نموذج Gamry Instrument Potentiostat / Galvanostat / ZRA (REF 600). و DC105 و EIS300

تم استخدام حزم البرامج التي طورتها Gamry لأداء قياسات التحليل الطيفي للمقاومة الكهروكيميائية. بدأت مجموعة القياسات الكهروكيميائية حوالي 30 دقيقة بعد غمر قطب العمل في المحلول للسماح باستقرار إمكانات الحالة المستقرة.

طرق العمل والنتائج:

يتم الحصول على مشتق حامض البنزويك بوساطة عملية النترنة باستخدام ميتافانادیت الأمونيوم. تم اجراء عملية تحضير مادة 4-نترو حامض البنزويك عبر تفاعل خليط يتكون من 100 سم مكعب حمض النتريك المركز ، 0.4 غرام من ميتافانادیت الأمونيوم و 190 سم مكعب. من الماء ، مع إضافة 41 غرام. من 4-nitroacetophenone خلال فترة 40 دقيقة لمدة 6 ساعات. المادة المترسبة التي تم الحصول عليها عند الترشيح وتبريد التفاعل الناتج تم غسل الخليط مع الأثير وتجفيفه لإعطاء 42.5 غرام من حمض النيتروبنزويك الخام ، والذي بعد بلورة نشوئها من الإيثانول ، أعطى 29.5 جم. من حامض -4نيتروبنزويك النقي، M. P. 233-237 درجة مئوية.

خليط من 0.01 مول حامض 4-نتروبنزويك و 0.01 مول من ثيوسيماربازيد في 16 مل من حامض الكبريتيك المركز لمدة 7 ساعات. ثم يترك لتبرد وتصب في الماء المثلج. تم ترشيح المادة الصلبة ، ثم إعادة بلورتها من الإيثانول. العائد ، 55 ٪ ؛ النائب 248-252 درجة مئوية.

تقنية الرنين النووي المغناطيسي اظهرت الحزم التالية :

. Proton NMR in DMSO-d6; d: 6.83 ppm (1H, NH2), d: 7.91 ppm (2H, CH, aromatic), d: 8.25 ppm (2H, CH, aromatic). Carbon-NMR in DMSO-d6: 121.6, 127.7, 153.1, 159.0 and 172.6.

اما تقنية الاشعة تحت الحمراء فقد اظهرت الحزم التالية:

FT-IR cm-1; 3400 (NH amine), 1510 and 1340 for nitro group, 1630 (C=N) and 3150 for C-H aromaric

التحليل الدقيق للعناصر: CHN Analysis for CS; Found (Calculated): C, 43.93% (43.24); H, 3.01% (2.72); N, 24.84% (25.21).

الرسم التخطيطي للصيغة الجزيئية لمركب الجديد المثبط للتاكل المحضر موضح في الشكل (1).

تم تحديد معدلات التآكل عن طريق تغميس كوبونات من الفولاذ الطري المطلية بتراكيز مختلفة من مثبط التآكل في 1 مولارية من حامض الهيدروكلوريك. تم اجراء دراسة العلاقة بين تركيز مضاد التآكل المحضر والمقاومة عند درجة حرارة 303 كلفن على سطح الفولاذ الطري في محلول حامضي بوجود وغياب مانع التآكل. تم استخدام عينات الفولاذ الطري التي تم الحصول عليها من شركة العينات المعدنية كأقطاب عاملة طوال الدراسة. التركيب (بالوزن٪) من الفولاذ الطري الموصوف أعلاه. تم تنظيف العينات وفقًا لمعيار ASTM G1-03. تم إجراء القياسات عند 30 درجة مئوية في محاليل مهوية غير مقلبة 1.0 مولار من حمض الهيدروكلوريك بتركيز مثبط تآكل جديد بتركيزات مختلفة. تم تحضير المحاليل حديثًا من كواشف كيميائية تحليلية باستخدام الماء المقطر. كانت جميع القياسات أجريت في ثلاث نسخ ، ويتم الإبلاغ عن القيم المتوسطة. تم إجراء القياسات باستخدام Gamry Instrument Potentiostat / Galvanostat / ZRA. تم استخدام برنامجي DC105 و EIS300 الذي تنتجه شركة Gamry لإجراء عمليات المسح الديناميكية الديناميكية والتحليل الطيفي للمقاومة الكهروكيميائية (EIS). تم اجتياح المنحنيات المحتملة للتيار الديناميكي من 250.25. إلى +0.25 Vsce بمعدل مسح قدره 0.5مللي فولت − 1. تم تركيب جميع بيانات المعاوقة على الدوائر المكافئة المناسبة (EC) باستخدام برنامج Gamry Echem Analyst. لتحقيق الاستقرار في إمكانات الحالة المستقرة ، بدأت القياسات الكهروكيميائية بعد حوالي 30 دقيقة من غمر القطب العامل في المحلول.

الشكل (2) يوضح رسومات العلاقة بين تركيز مضاد التآكل المحضر والمقاومة عند درجة حرارة 303 كلفن. اما الشكل (5) يمثل رسم لوصف العلاقة بين تاثير درجة الحرارة بالكلفن لمضاد التآكل المحضر وكفاءة التثبيط لتراكيز مختلفة لمضاد التآكل المحضر للفولاذ الطري في محاليل حامضية بوجود وعدم وجود مواد مانعة للتاكل وعند درجات حرارية مختلفة. ان تاثير تركيز مثبط التاكل الموضح في الشكل (4) الذي يمثل منحنيات العلاقة بين تركيز مضاد التآكل المحضر والمقاومة للفولاذ الطري في محلول 1 مولارية من حامض الهيدروكلوريك. وكما يبدو من الشكل (4) فان المنحنيات تتغير مع اضافة مثبط التاكل ، بالتالي فان مثبط التاكل يعتبر من المواد المانعة للتاكل ذات النوع المختلط ،[14-17] . تم حساب كفائة التثبيط (IE%) من مقاومة نقل الشحنة باستخدام المعادلة الموضحة أدناه:

$$IE\ (\%) = \frac{R'ct - Rct}{R'ct} \times 100$$

.إلى قيم مقاومة نقل الشحنة في وجود أو عدم وجود المانع Rct و R 'ct حيث تشير

تأثير التركيز

قيم كفاءة التثبيط ومعدل التآكل تحسب من قياسات فقدان الوزن للفولاذ الطري لتراكيز مختلفة من المادة المحضرة المضادة للتاكل موضوع الاختراع للفترات الزمنية التالية (1، 2، 3، 4، 5 و 10 ساعة)، عند درجة حرارة مقدارها 303 كلفن وكما موضح من الشكلين 2 و 3 و 4. تم ملاحظة انخفاض ملحوظ في معدل التآكل الصلب في الوسط الحامضي. كما وتم ملاحظة زيادة كفاءة التثبيط مع ارتفاع في تركيز المادة المحضرة المضادة للتاكل موضوع الاختراع ،[18-20] حيث وصلت الى الحد الأقصى لكفاءة التثبيط عند تركيز 2.0 غرام باللتر 84.3%.

تم تكرار كل تجربة ثلاث مرات وتم استخدام المتوسط .تم حساب معدل التآكل وفقًا للمعادلة ادناه

$$Corrosion\ rate\ (mmpy) = \frac{(87.6 \times W)}{\rho A t}$$

حيث W هو فقدان الوزن للقسيمة التي تم اختبارها من الفولاذ الطري ، و A هي مساحة سطح قسيمة الفولاذ الطري المختبرة ، و tهي وقت التعرض ، و هي كثافة قسيمة الفولاذ الطري المختبرة .تم تقييم IE ٪ (وفقًا للمعادلة.

$$IE(\%) = \frac{W_o - W_i}{W_o} \times 100$$

تأثير درجة الحرارة

مقارنة بين كفاءة تثبيط للمادة المحضرة المضادة للتاكل موضوع الاختراع على الفولاذ الطري في محاليل حامضية في غياب ووجود تركيزات مختلفة من المادة المحضرة المضادة للتاكل موضوع الاختراع في درجات حرارة مختلفة (303، 313، 323 و 333 كلفن) لوحظ ان كفاءة التثبيط تتعزز مع زيادة في تركيز مثبط وانخفاض في درجات الحرارة (الشكل 5). ان تفسير ذلك يعتمد على اساس كون عملية امزاز المركبات العضوية، تتاثر سلبا بارتفاع درجات حرارة .

ان كلا من طريقة فقدان الوزن وطريقة EIS كلاهما لقياس كفائة التثبيط وفي الطلب الحالي فان كلاهما متقاربان.

الامتزاز الأيسوثرمي

مثبطات التآكل تعمل بواسطة امتصاص أيونات أو جزيئات على الأسطح المعدنية وبالتالي فأنها تقلل من معدل التآكل أساسا عن طريق زيادة أو خفض التفاعلات الانودية و / أو الكاثودية، وخفض معدل انتشار المتفاعلات على سطح المعدن والمقاومة الكهربائية لسطح المعدن. الامتزاز يعتمد بشكل رئيسي على شحنة وطبيعة سطح المعدن، الخصائص الإلكترونية لسطح المعدن، امتصاص المذيبات والأنواع الأيونية الأخرى، فظلا عن جهد التداخلات الكهروكيميائية. آلية امتصاص مانع التآكل العضوي مثبطات على سطح معدني يمكن تفسيره من خلال دراسة **الامتزاز الأيسوثرمي** . **الامتزاز الأيسوثرمي** الأكثر استخداما هي Frumkin, ,Langmuir, Temkin و Freundluich. تثبيط التآكل للمثبطات العضوية على الفولاذ الطري في حامض الهيدروكلوريك يمكن وصف طريقة الامتصاص الجزيئي. وتتأثر عملية الامتزاز بالتركب الهيكلي للمركبات العضوية و توزيع الشحنات في جزيئات، وطبيعة المعادن. من المعادلة التالية نلاحظ

$$\Delta G^{o}_{ads} = -RTln[55.5K_{ads}]$$

قيمة ΔGoads هي -27.43 كج / مول. ان القيمة السالبة من ΔGoads يدل على ان عملية الامتزاز هي عملية تلقائية عفوية بين المانع وسطح الفولاذ الطري. عموما، قيمة ΔGoads حول -20 كج / مول يدل على ان عملية الامتزاز عملية فيزيائية، في حين أن قيمة ΔGoads حول -40 كج / مول أو أعلى فعملية الامتزاز كيميائية اي يحدث تقاسم أو نقل الالكترونات من الجزيئات العضوية الى سطح الفولاذ الطري.

ميكانيكية التثبط المقترحة

ان تجمع جزئات المانع على سطح المعدن يشكل طبقة رقيقة واقية أو تتاصر كيميائيا عن طريق تفاعل بين المانع والمعادن. آلية امتصاص يمكن مثبطات التاكل العضوية المضي قدما عبر واحد من هذه المسارات. 1، عملية جذب بين الجزيئات

والمعادن. 2، والتفاعل بين الإلكترونات المفردة وسطح المعدن. 3، والتفاعل بين π الإلكترونات وسطح المعدن. ان المثبطات العضوية تحمي سطح معدني من خلال منع التفاعلات الانودية او الكاثودية أو كليهما وتشكيل طلاء غير قابل للذوبان. كفاءة تثبيط بالنسبة لمانع للتآكل ضد تآكل الفولاذ الطري في حامض الهيدروكلوريك M1 يمكن تفسيره وفقا لعدد من مواقع الامتصاص، كثافة الشحنة، حجم الجزيئية، وطريقة التفاعل مع سطح المعدن وقدرة تشكيل طلاء غير قابلة للذوبان المعدني. الإلكترونات π والإلكترونات الحرة على ذرات الكبريت والنيتروجين وتشكل اواصر كيميائية تناسقية مع سطح المعدن كما هو مبين في مخطط 6.

التطبيقات:

1. إن مثبط التآكل المستخدم يعتبر صديق للبيئة ويمكن ان يستعمل في الأنابيب النفطية، خزانات النفط وكذلك بعض البنى التحتية مثل محطات الطاقة وأبراج التبريد.
2. يعمل مانع التآكل المستخدم في الاختراع الحالي في بيئة الثاكل الحامضية وبالتالي فان هذه المادة مناسبة لمصانع المعادن التي تعمل تحت الظروف القاسية.

المميزات:

1. يتميز بكونه صديق للبيئة لأنه خالي من المواد السامة.
2. يتميز مانع التآكل المستخدم في الاختراع الحالي على اعاقة التآكل عن طريق الامتزاز وتكوين فيلم أكثر أمانا على المعدن.
3. يتميز الاختراع الحالي بكونه يعمل في البيئة الحامضية والقاعدية.
4. يتميز بتوفير طريقة منع التآكل للمعادن التي تتكون من مادة طلاء ذات فعالية عالية.
5. يتميز مانع التآكل المستخدم في الاختراع الحالي بكونه مادة ، مستقرة، ويحوي في تركيبه على حلقات اروماتية فضلا عن مجاميع ايزوميثين (-C=N-) ومجموعة نايترو ذات ذرات نتروحين واوكسجين.
6. يتميز بإمكانية تصنيعه من مواد متوفرة رخيصة الثمن وبمنتوج عالي.

الادعاءات وعناصر الحماية:

1. عنوان براءة الاختراع والذي هو: **تحضير طلاء رخيص الثمن وعالي الكفاءة لتثبيط التآكل للمعادن باستخدام حامض البنزويك الصديق للبيئة كمادة اساس.**

2. استناداً الى عنصر الحماية رقم (1), طرق العمل المستخدمة في تحضير طلاء لمنع تاكل سطح المعدن والذي يتكون من مشتق حامض البنزويك الصديق للبيئة كمادة اساس و الثايوسيميكاربزايد ومذيب قطبي.

3. استناداً الى عنصر الحماية رقم (1), فان نسب خلط مثبط التاكل المستخدم بطلب البراءة هذا هي 0,1 ,0.2, 0.3, 0.4 و 0.5 ملي مولاري وان افضل نسبة خلط هي 0.4 .

4. استناداً الى عنصر الحماية رقم (1), أظهر مثبط التاكل المستخدم بطلب البراءة هذا لاول مرة تأثير مانع قوي للتآكل يتعدى 84.3 %.

المصادر

1. مالك نعمة حواس, بشرى رشيد محمد ونوال حمودي موسى. تطبيق بعض طرق الحماية على مقاومة التآكل الكهروكيمائي مجلة القادسيه للعلوم الهندسيه، المجلد الخامس، العدد الثالث، 59-509 لسنة C2012. لفوالذ عالي الكربون 80
2. إخلاص احمد بشير وغيداء إبراهيم حسين السراج. تأثير المعاملات الحرارية على مقاومة تآكل صلب متوسط الكاربون في لسنة 2012. 25-14مياه عين كبريت. مجلة تكريت للعلوم الهندسية/المجلد 19/العدد 3 /
3. Yesim, K.; Seda, G.; Asli, E. Theoretical study on the relationship between the molecular structure and corrosion inhibition efficiency of long alkyl side chain acetamide and isoxazolidine derivatives. Prot. Met. Phys. Chem. Surf. 2012, 48, 710–721
4. Shorky, H.; Yuasa, M.; Sekine, I.; Issa, R.M.; El-Baradie, H.Y.; Gomma, G.K. Corrosion inhibition of mild steel by schiff base compounds in various aqueous solutions. Corros. Sci. 1998, 40, 2173–2186.
5. Sankarap, S.; Apavinasam, F.; Pushpanaden, M.; Ahmed, F. Piperidine, piperidones and tetrahydrothiopyrones as inhibitors for the corrosion of copper in H_2SO_4. Corros. Sci. 1991, 32, 193–203.
6. A. Jain, 1,3,4-Thiadiazole and its Derivatives: A Review on Recent Progress in Biological Activities. Volume 81, Issue 5, 2013 , Pages 557–576
7. Yan Feng, Ottavio Arancio, Shixian Deng,Donald W. Landry. Phosphodiesterase inhibitors and uses thereof. Publication number: US20120076732 A1; Application number: US 13/167,540.
8. Liu, F.G.; Du, M.; Zhang, J.; Qiu, M. Electrochemical behavior of Q235 steel in saltwater saturated with carbon dioxide based on new imidazoline derivative inhibitor. Corros. Sci. 2009, 51, 102–109.
9. Sidlgata V. Sreenivasan, Frank Y. Xu. Method of compensating for a volumetric shrinkage of a material disposed upon a substrate to form a substantially planar structure therefrom. Publication number; US7244386 B2.
10. Ljiljana V. Minevski, Corrosion inhibitor for alkanolamine units, US 6036888 A, 2000
11. Sorkhabi, H.; Asghari, E.; Ejbari, P. Electrochemical studies of adsorption and inhibitive performance of basic yellow 28 dye on mild steel corrosion in acid solutions. Acta Chim. Slov. 2011, 58, 270–277.
12. Soltani, N.; Tavakkoli, N.; Khayatkashani, M.; Jalali, M.R.; Mosavizade, A. Green approach to corrosion inhibition of 304 stainless steel in hydrochloric acid solution by the extract of Salvia officinalis leaves. Corros. Sci. 2012, 62, 122–135.

13. ASTM G1-03. Standard Practice for Preparing, Cleaning, and Evaluating Corrosion Test Specimens; ASTM International: West Conshohocken, PA, USA 2003.
14. Wang, L. Inhibiting effect of 2-mercaptopyrimidine on the corrosion of a low carbon steel in phosphoric acid. Corros. Sci. 2001, 43, 1637–1644.
15. Sekine, I.; Nakahata, Y.; Tanabe, H. The corrosion inhibition of mild steel by ascorbic and folic acids. Corros. Sci.1988, 28, 987–1001.
16. Fengling, X.U.; Baorong, H.O.U. Triazole derivatives as corrosion inhibitors for mild steel in hydrochloric acid solution. Acta Metall. Sin. 2009, 22, 247–254.
17. Manahan, S.E. Environmental Chemistry, 6th ed.; Lewis: Boca Raton, FL, USA, 1994.
18. Popova, A.; Christov, M. Evaluation of impedance measurements on mild steel corrosion in acid media in the presence of heterocyclic compounds. Corros. Sci.2006, 48, 3208–3221.
19. Eddy, N.O.; Ebenso, E.E. Adsorption and inhibitive properties of ethanol extracts of Musa sapientum peels as a green corrosion inhibitor for mild steel in H2SO4. Afr. J. Pure Appl. Chem. 2008, 2, 046–054.
20. Laamari, M.R.; Benzakour, J.; Berrekhis, F.; Bakasse, M.; Villemin, D. Adsorption and kinetic studies of piperidin-1-yl-phosphonic acid as a corrosion inhibitor of iron in sulphuric acid medium. J. Mater. Environ. Sci. 2012, 3, 485–496.

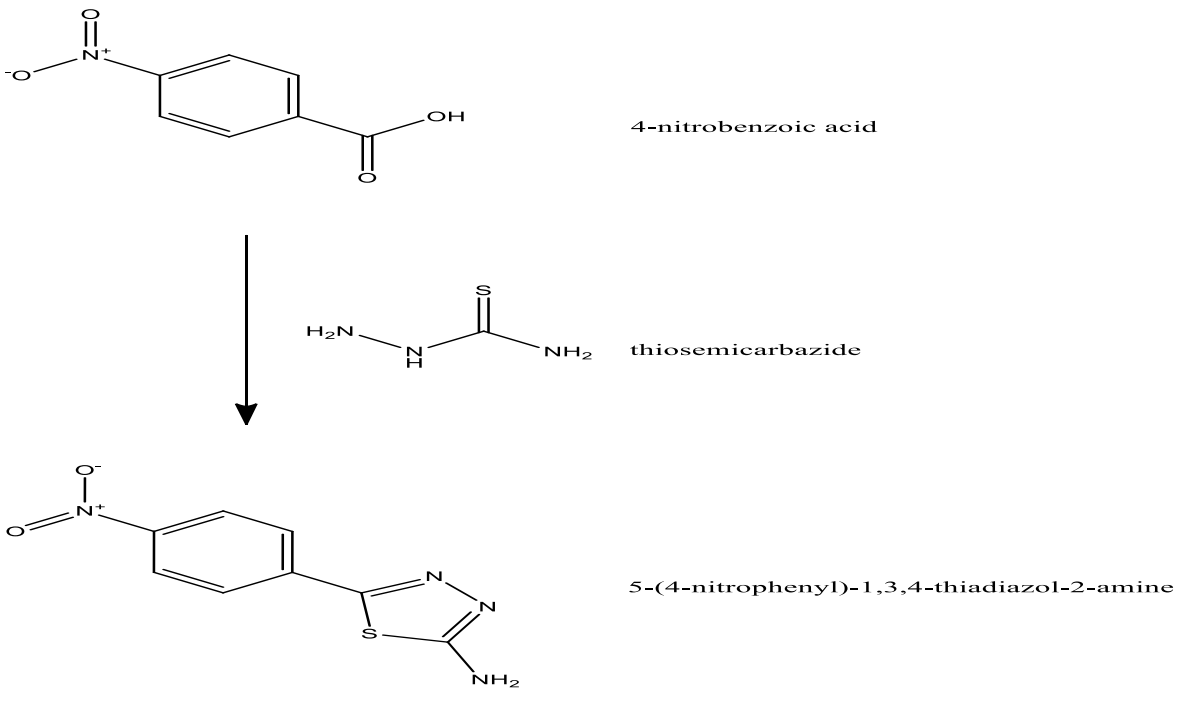
الجداول

الجدول (1) معاملات الاستقطاب ومعاملات (EIS) للفولاذ الطري في محلول 1 مولارية لحامض الهيدروكلوريك مع تراكيز مختلفة لمثبطالتفاعل الجديد.

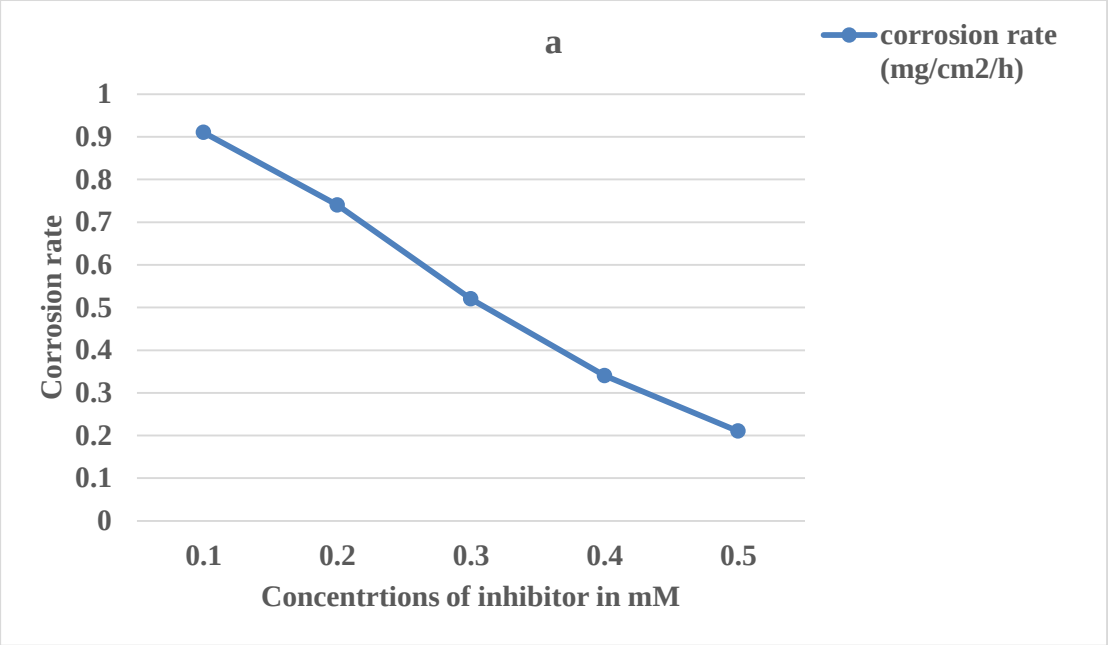
Concentration (Mm)	Rs (ohm cm2)	Rct (ohm cm2)	CPE		Cdl (μFcm-2)	IE (%)
			Yo (μS sα cm-2)	α		
Blank	0.251	0.0743	922.1	0.9374	341.6	0.00
0.100	0.3584	0.7758	3812	0.7258	820.9	48.78
0.200	0.3527	0.7693	1974	0.6836	931.1	66.51
0.400	0.3782	0.7561	1726	0.7995	402.2	73.63
0.500	0.5288	0.8173	492	0.8226	283.4	84.31

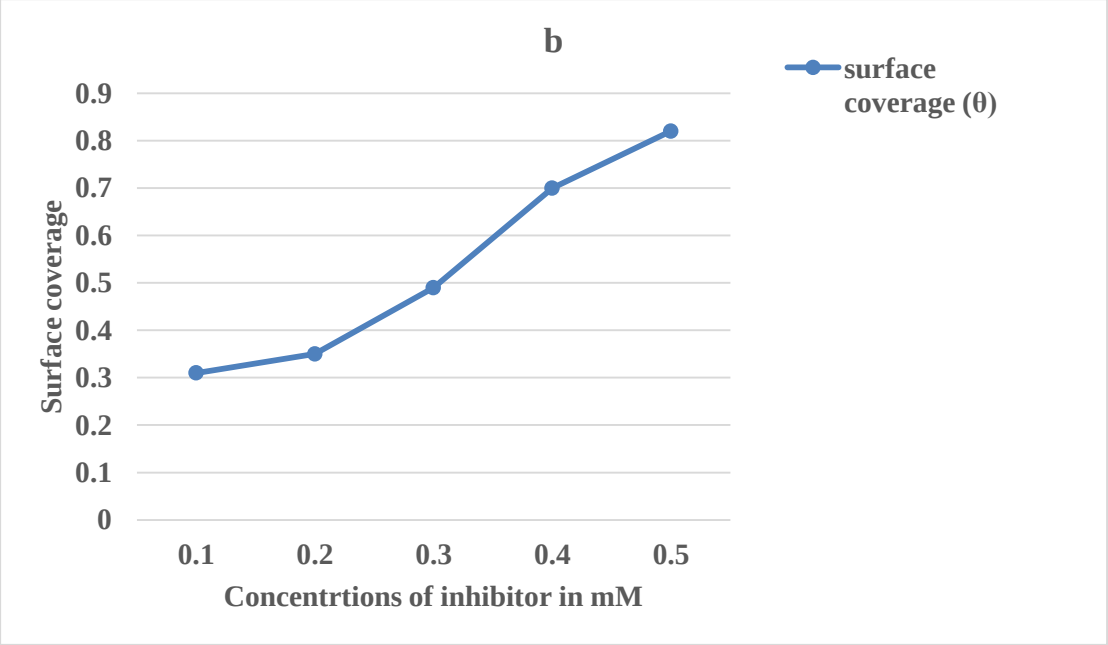
وصف موجز للرسومات:

الشكل 1: يمثل رسم تخطيطي لتخليق مادة 5-(4-nitrophenyl)-1,3,4-thiadiazol-2-amine

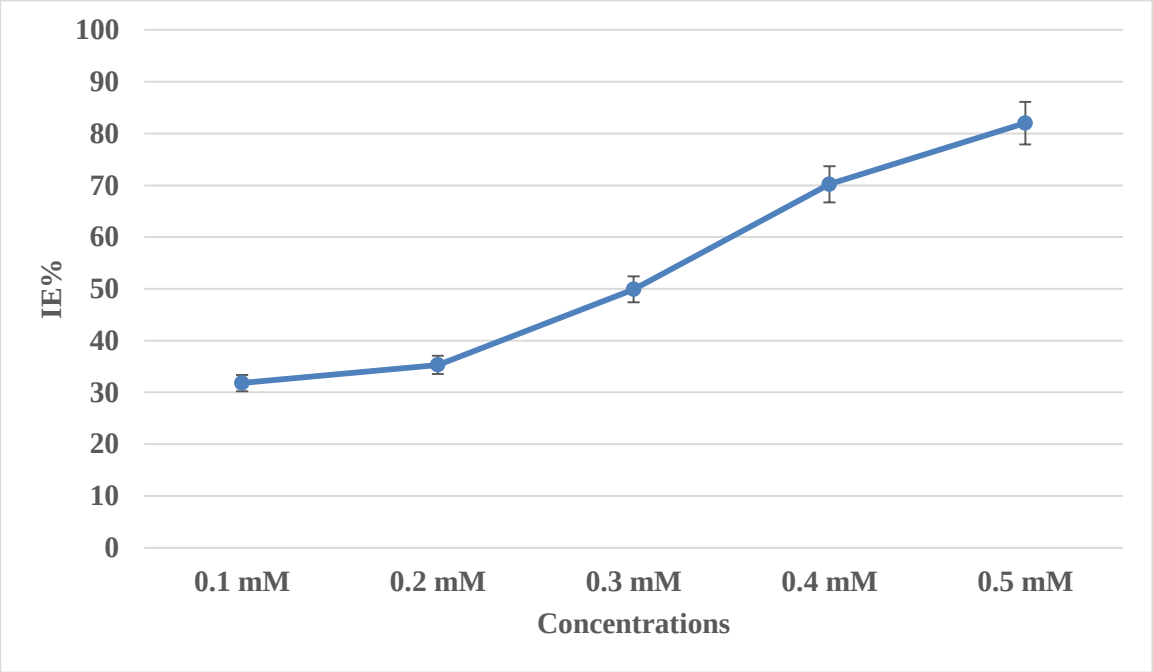


الشكل 2: تأثير تركيزات مختلفة من 2 - أمينو - 5 (4 - نتروفينيل) - 1 ، 3 ، 4 - ثيايازول على (أ) معدل التآكل (ب) التغطية السطحية في 1 مولاري حامض الهيدروكلوريك.

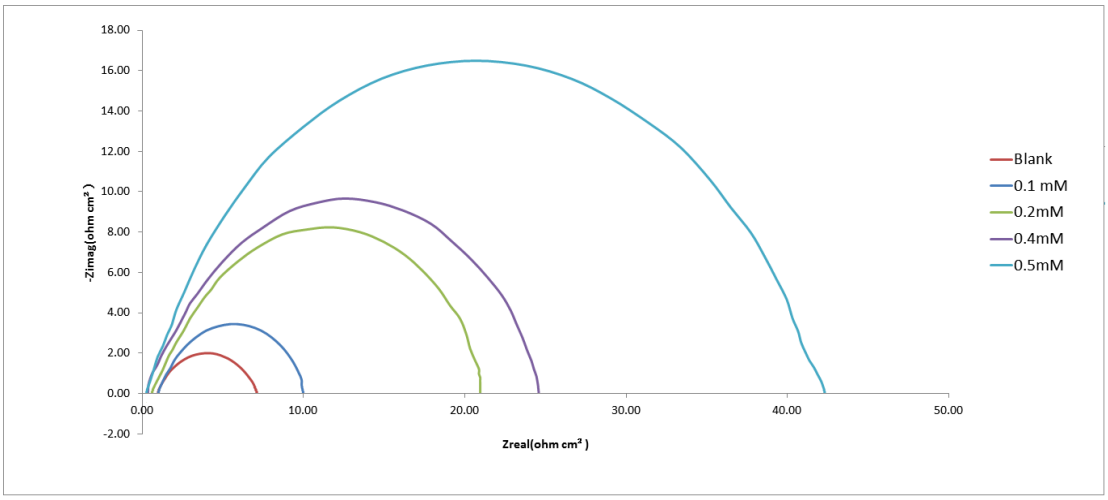




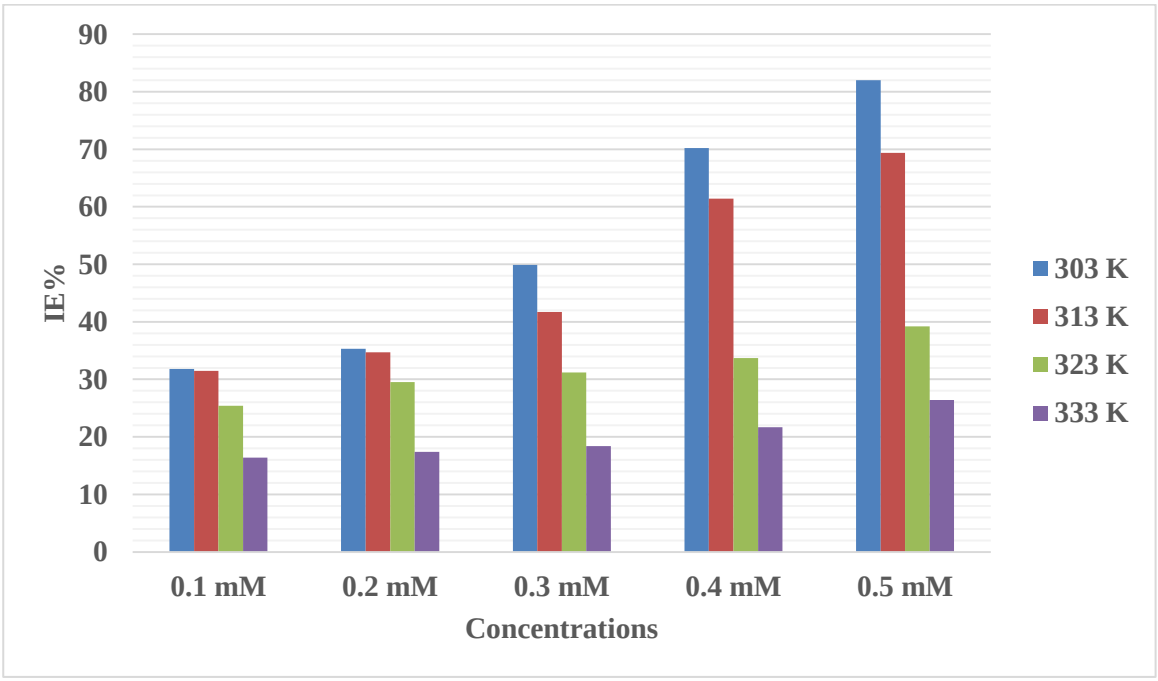
الشكل 3: تأثير تركيزات مختلفة 2-أمينو -5 (4-نتروفينيل) -1 ، 3 ، 4-ثيايازول على كفاءة تثبيط لمرض للفولاذ الكري في 1 مولاري حامض الهيدروكلوريك.



الشكل 4: يمثل رسم نيكويست (Nyquist) لوصف العلاقة بين تركيز مضاد التآكل المحضر والمقاومة.



الشكل 5: تأثيرات التركيزات ودرجات مقابل درجات على كفاءات التآكل.



الشكل 6: الآلية المقترحة لعمل مثبط للتآكل